

КОРРЕЛЯЦИЯ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ КОВАЧА И ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОНОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2022 г. А. М. Апаркин^{a,*}, В. А. Пашинин^a, И. А. Козлов^b

^a Российский университет транспорта (МИИТ), 127992, Москва, Россия

^b Всероссийский научно-исследовательский институт гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (Федеральный центр высоких технологий), Москва, Россия

*e-mail: may.50@mail.ru

Поступила в редакцию 16.07.2021 г.

После доработки 26.09.2021 г.

Принята к публикации 28.09.2021 г.

Определена корреляция индексов удерживания Ковача и суммарных значений химических сдвигов протонов магнитного резонанса молекул предельных углеводородов нормального строения. Корреляция описывается уравнением вида: $y = ax + b$ с коэффициентами $a = 34.41$ и $b = 57.95$. Установлено, что корреляционная связь индексов удерживания Ковача и суммарных значений химических сдвигов протонов определяется электронным распределением в молекулах предельных углеводородов нормального строения. На основании полученных результатов сделан вывод о значимой роли 1s-электронов в процессе адсорбции. С использованием теории обобщенных зарядов и теории ЯМР объяснена аддитивность химических сдвигов протонов. Согласно анализу литературных данных, результаты работы могут быть полезны при дальнейшем совершенствовании теории обобщенных зарядов.

Ключевые слова: индексы удерживания Ковача, теория обобщенных зарядов, химические сдвиги протонов магнитного резонанса, межмолекулярные взаимодействия, корреляция, предельные углеводороды нормального строения

DOI: 10.31857/S0044453722030049

Известно большое количество работ [1–8], посвященных исследованию адсорбционных процессов на основании современных теорий: теория обобщенных зарядов, теория функционала электронной плотности. В работе [1] изложены модель электронного газа и теория обобщенных зарядов, описывающая межмолекулярные взаимодействия (ММВ). Согласно этой теории, обобщенные заряды (ОЗ) служат характеристиками молекул, которым пропорциональна энергия ММВ. Теория обобщенных зарядов позволила получить простое неэмпирическое аналитическое выражение [2], устанавливающее связь энthalпии с индексами удерживания Ковача. Далее на базе теории обобщенных зарядов разработан способ расчета зарядов предельных и непредельных углеводородов [3]. В работах [4, 5] на основании теории функционала электронной плотности описаны ММВ и адсорбция.

Наряду с теоретическими подходами к изучению адсорбции применяют экспериментальные методы. Так, в работе [6] адсорбционные характеристики изучают с применением инфракрасной

спектроскопии, а в работе [7] экспериментальные исследования проводили объемным методом и пришли к выводу о влиянии размеров молекул, их формы и полярности на кинетические характеристики процесса адсорбции. Таким образом, изучение процессов адсорбции на основе молекулярных характеристик и теории обобщенных зарядов актуально и имеет большое значение. Естественно, для получения дополнительной информации необходимо использовать методы, чувствительные к зарядовому распределению в молекулах, например, спектроскопию ядерного магнитного резонанса. При этом для такого изучения наиболее приемлемы молекулы предельных углеводородов нормального строения, так как они содержат в своем составе только атомы углерода и водорода и не имеют внутримолекулярных электронных эффектов (мезомерных эффектов и эффектов гиперконъюгации), что согласуется с систематизацией, предложенной в работе [8].

Естественно, в такой ситуации представляет интерес рассмотреть связь адсорбционных и спектральных характеристик таких, как индексы

удерживания Ковача I и суммы химических сдвигов всех протонов молекул углеводов. Анализ данных [1–9] свидетельствует об актуальности и практической значимости исследований связи индексов удерживания Ковача и суммарных значений химических сдвигов протонов магнитного резонанса молекул предельных углеводов на основе их электронного строения.

Цель данной работы – установление корреляции индексов удерживания Ковача и суммарных значений химических сдвигов магнитного резонанса протонов молекул для предельных углеводов нормального строения и анализ этой корреляции на основании теорий обобщенных зарядов и ядерного магнитного резонанса.

В работах [1, 2] показана связь межмолекулярных взаимодействий и индексов удерживания Ковача I для предельных углеводов. В частности, в работе [2] приведена связь индексов Ковача I с обобщенными зарядами молекул Q – аддитивными величинами, определяемые количеством σ -, π -электронов молекулы [3]:

$$Q = (V - \pi_d(2)^{0.5})^{0.25} + (\pi_d(2)^{0.5})^{0.25}, \quad (1)$$

где π_d – половина числа мезомерных электронов, V – электронный объем молекулы.

Из приведенного выше следует, что существует связь индексов удерживания с характеристиками зарядового строения в молекулах адсорбата. Безусловно, для уточнения этой связи необходимо использовать аналитический метод, чувствительный к зарядовому распределению в молекулах. Таким методом является спектроскопия ЯМР (ядерного магнитного резонанса), в частности, спектроскопия магнитного резонанса протонов [10]. Один из основных параметров спектроскопии магнитного резонанса протонов – химический сдвиг, который представляет собой разность констант магнитного экранирования:

$$\delta_C = \sigma_C - \sigma_B,$$

где σ_C – константа магнитного экранирования протонов стандарта, σ_B – константа магнитного экранирования протонов исследуемого вещества.

Химические сдвиги протонов определяются константой магнитного экранирования σ , которая включает диамагнитный вклад $\sigma_{\text{диа}}$, парамагнитный вклад $\sigma_{\text{пара}}$ и вклад соседних групп и атомов σ' , причем наиболее значительный диамагнитный вклад [9]. В данной работе получена связь $\sigma_{\text{диа}}$ и радиуса (r) $1s$ -орбитали:

$$\sigma_{\text{диа}} = (4\pi e^2 / 3mc^2) \int_0^{\infty} \rho(r) dr. \quad (2)$$

Следовательно, состояние электронной оболочки атомов водорода можно характеризовать химическими сдвигами протонов.

Согласно [10], основной тип ММВ – дисперсионный для предельных углеводов, характерный для данного класса соединений при их адсорбции на графитовой термической саже. В работе [11] приводятся количественные оценки вкладов в ММВ, которые служат подтверждением, что в изучаемых системах дисперсионные взаимодействия являются основными. В работе [12] отмечается, что в дисперсионных взаимодействиях значительную роль играет поляризуемость, которая определяется пространственным внутримолекулярным распределением зарядов [13, 14].

Так как ММВ указанных углеводов с адсорбентом носят дисперсионный характер, то можно полагать, что поляризуемость вносит значительный вклад в эти взаимодействия. В работах [15, 16] рассмотрено влияние величины поляризуемости на химический сдвиг ЯМР. Анализ результатов [15, 16] позволил выделить функциональную связь между межмолекулярным вандер-ваальсовским вкладом в константу экранирования $\sigma_{\text{ММВ}}$ и поляризуемостью α , которая описывается следующим уравнением:

$$\sigma_{\text{ММВ}} = (1/\alpha) (q\nu_1 \langle m^2 \rangle) / [2(\nu_1 + \nu_2)],$$

где $\langle m^2 \rangle$ – средний квадрат осциллирующего дипольного момента свободной молекулы вещества, Дб; α – поляризуемость молекул вещества; ν_1 – частота поглощения растворителя, Гц; ν_2 – частота поглощения растворенного вещества, Гц; q – отношение дипольного момента и напряженности электрического поля, определяемое по уравнению:

$$q = [(2n_c^2 - 1)/(2n_c^2 + 2)](1/R^3),$$

где n_c – показатель преломления среды.

Более того, в работе [17] отмечается, что между электронной плотностью σ -связей и химическим сдвигом протонов существует линейная зависимость – существование связи между поляризуемостью и химическим сдвигом ЯМР обусловлено электронным распределением в молекулах [16]. В работах [3, 18] показана связь индексов удерживания с зарядами в молекуле на основании теории обобщенных зарядов молекул для соединений разных классов.

Таким образом, проведенный анализ литературных данных позволил сделать вывод о возможности сопоставления поляризуемостей, обобщенных зарядов, сумм ХС (химический сдвиг) протонов всей молекулы с индексами удерживания Ковача.

Для проведения сравнительного анализа значения индексов удерживания взяты из работы [19], а экспериментальные значения химических сдвигов – из [2–22]. Расчет химических сдвигов выполнен по программе ACD/Labs [23]. Расчетные значения химических сдвигов совпадают в

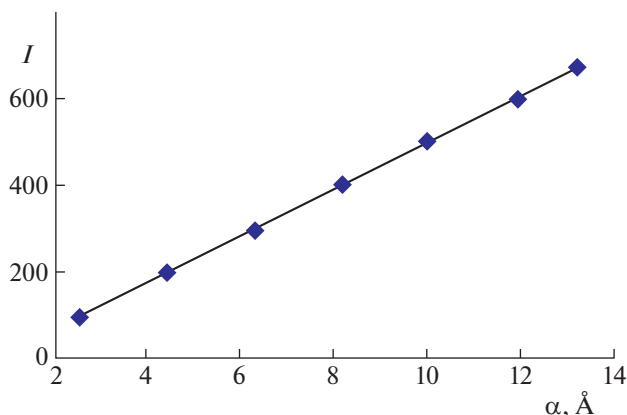


Рис. 1. Зависимость индексов удерживания Ковача (I) от поляризуемостей (α) молекул предельных углеводородов нормального строения.

пределах точности расчетов с экспериментальными данными и с расчетными значениями из [22]. Расчет поляризуемости (α) молекул углеводородов выполнен по способу, предложенному в суперпозиционно-аддитивном методе [24], причем расчетные значения поляризуемостей совпадают в пределах точности расчетов с экспериментальными.

Первоначально были рассмотрены связи индексов удерживания Ковача I с поляризуемостями α и обобщенными зарядами Q , затем связь суммарных значений химических сдвигов протонов $\Sigma\delta_{\text{H}}$ с поляризуемостями α и обобщенными зарядами Q для молекул углеводородов. На основании полученных данных были построены зависимости индексов удерживания Ковача I от поляризуемостей и обобщенных зарядов Q для молекул предельных углеводородов нормального строения.

На рис. 1 представлена зависимость индексов удерживания Ковача I от поляризуемостей α молекул предельных углеводородов нормального строения (от C_1 до C_7). Из приведенных данных следует, что с возрастанием α увеличиваются значения I . Зависимость I (α) описывается следующим уравнением:

$$I = 53.88\alpha - 39.47.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 1.00.

Известно, что увеличение числа электронов и атомов в молекулах углеводородов ведет к росту их поляризуемостей и индексов удерживания Ковача I . Полученные результаты подтверждают эту закономерность. Так, при переходе от метана к гептану поляризуемость возрастает с 8.15×10^{-24} до $13.81 \times 10^{-24} \text{ см}^3$.

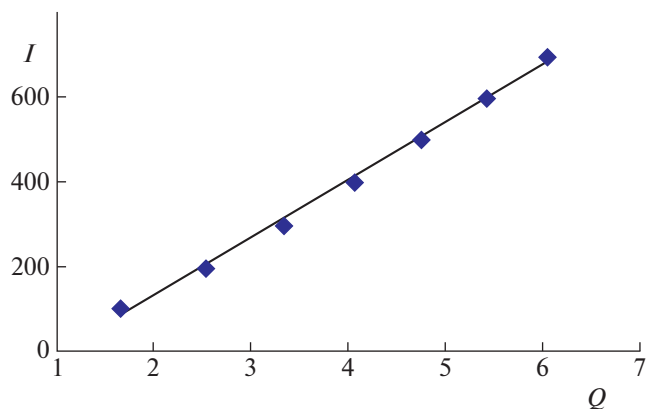


Рис. 2. Зависимость индексов удерживания Ковача (I) от обобщенных зарядов (Q) предельных углеводородов нормального строения.

На рис. 2 представлена зависимость индексов удерживания Ковача I от обобщенных зарядов Q молекул предельных углеводородов нормального строения, которая описывается следующим уравнением:

$$I = 138.21Q - 150.27.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.997. Проведенное сопоставление поляризуемостей с индексами удерживания Ковача I и обобщенных зарядов Q позволяет сделать вывод о значительной роли поляризуемости в процессе адсорбции нормальных предельных углеводородов.

На рис. 3 представлена зависимость сумм ХС протонов от поляризуемостей α для предельных углеводородов нормального строения (от C_1 до C_7). Из приведенных данных следует, что суммы ХС протонов молекул углеводородов и их поляризуемости α связаны линейно и с возрастанием значения α наблюдается увеличение значений сумм ХС протонов ($\Sigma\delta_{\text{H}}$). Зависимость $\Sigma\delta_{\text{H}}$ от α описывается следующим уравнением:

$$\Sigma\delta_{\text{H}} = 1.54\alpha - 2.65.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.993. Линейную связь поляризуемостей и сумм ХС протонов можно объяснить тем, что при переходе от одного углеводорода к другому возрастает число электронов и атомов углерода, меняется строение молекул, а также резонансная частота протонов, что ведет к росту значения их поляризуемостей и сумм ХС протонов.

На рис. 4 представлена зависимость сумм химических сдвигов протонов δ_{H} от обобщенного заряда предельных углеводородов. Из приведенных данных следует, что значения Q и суммы ХС протонов связаны линейно и с возрастанием обобщенных зарядов Q увеличиваются значения

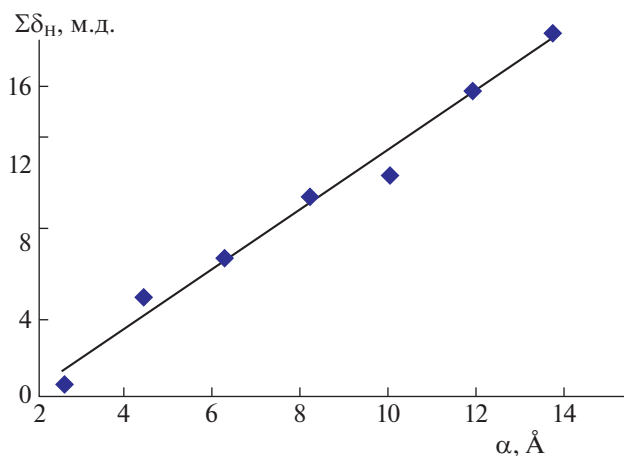


Рис. 3. Зависимость сумм химических сдвигов ($\Sigma\delta_{\text{H}}$) протонов от поляризуемостей (α) молекул предельных углеводородов нормального строения.

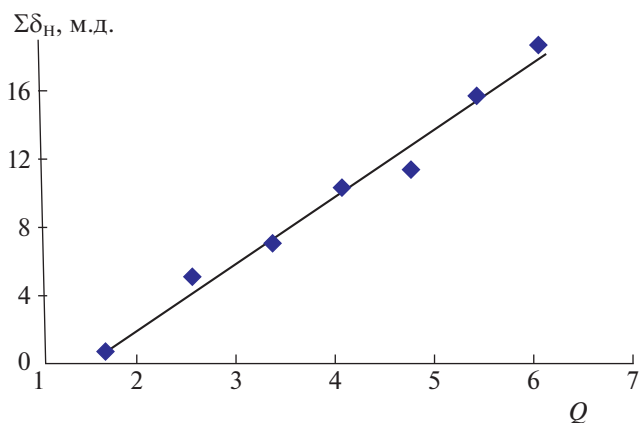


Рис. 4. Зависимость сумм химических сдвигов протонов ($\Sigma\delta_{\text{H}}$) от обобщенных зарядов (Q) предельных углеводородов нормального строения.

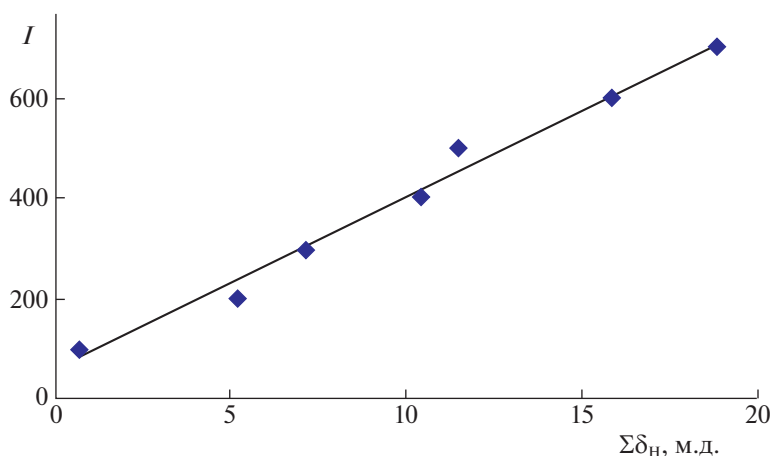


Рис. 5. Зависимость индексов удерживания Ковача (I) от значений сумм химических сдвигов ($\Sigma\delta_{\text{H}}$) протонов предельных углеводородов нормального строения.

сумм ХС. Зависимость $\Sigma\delta_{\text{H}}$ от Q описывается следующим уравнением:

$$\Sigma\delta_{\text{H}} = 3.96Q - 5.83.$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.984. Приведенное уравнение свидетельствует о наличии функциональной связи между значениями сумм ХС протонов $\Sigma\delta_{\text{H}}$ и обобщенным зарядом Q .

Таким образом, проведенное сопоставление поляризуемостей с суммами ХС протонов $\Sigma\delta_{\text{H}}$ и обобщенными зарядами Q позволяет заключить о значительной роли поляризуемости в процессе адсорбции нормальных предельных углеводородов.

И наконец, исходя из полученных корреляций, можно предположить, наличие связи индексов удерживания Ковача I и сумм ХС протонов для предельных углеводородов нормального

строения (от C_1 до C_7). На рис. 5 представлена зависимость индексов удерживания Ковача I от значений сумм ХС протонов для предельных углеводородов нормального строения. Из приведенных данных следует корреляция индексов удерживания Ковача I и суммарных значений ХС протонов $\Sigma\delta_{\text{H}}$. С возрастанием $\Sigma\delta_{\text{H}}$ увеличиваются значения I . Зависимость $I(\Sigma\delta_{\text{H}})$ описывается следующим уравнением:

$$I = 34.41\Sigma\delta_{\text{H}} + 57.95. \quad (3)$$

Коэффициент корреляции для данного уравнения равен 0.993.

Линейную корреляцию сумм ХС протонов и индексов удерживания Ковача I можно объяснить тем, что при переходе от одного углеводорода к другому возрастает число электронов и протонов в молекулах, а также возрастают значения

резонансных частот протонов, что, в целом, ведет к росту значений индексов удерживания Ковача и увеличению сумм ХС протонов.

Согласно данным [9], основной вклад в изменения значений сумм ХС протонов углеводов при переходе от одного углеводорода к другому вносят структурные изменения. Индексы удерживания Ковача I зависят от электронного распределения в молекулах, в свою очередь, оно влияет на значения сумм ХС протонов. Взаимосвязь индексов удерживания Ковача I и сумм ХС протонов подтверждается уравнением (3). Следовательно, значения I определяются структурными изменениями при переходе от одного углеводорода к другому, т.е. изменениями зарядов на протонах, что согласуется с изменениями обобщенного заряда [3]. Эта связь между индексами удерживания Ковача I и суммой ХС МР протонов определяется зарядовым распределением в молекулах, именно, вкладом s -электронов атомов водорода, что согласуется с теорией обобщенных зарядов (уравнение (1)) и с теорией химических сдвигов протонов (уравнение (2)).

Таким образом, корреляционная связь индексов удерживания Ковача и суммарных значений химических сдвигов протонов определяется электронным распределением в молекулах предельных углеводов нормального строения на основании следующих линейных корреляций: поляризуемостей и индексов удерживания Ковача, поляризуемостей и обобщенных зарядов, суммарных значений химических сдвигов протонов и поляризуемостей, суммарных значений химических сдвигов протонов и обобщенных зарядов.

Необходимо отметить, полученные корреляции носят частный характер и справедливы для предельных углеводов нормального строения. В дальнейшем, предполагаем рассмотреть структурные изомеры предельных углеводов, углеводов с двойными связями и углеводов, содержащих в своей структуре атомы кислорода, азота и галогенов с целью поиска зависимостей, аналогичных приведенным выше, в гомологических рядах указанных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долгоносов А.М. Модель электронного газа и теория обобщенных зарядов для описания межатомных сил и адсорбции. М.: Книжный дом "ЛИБРОКОМ", 2009. 176 с.
2. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 101. С. 935.
3. Долгоносов А.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2015. Т. 51. № 6. С. 595.
4. Устынюк Ю.А., Устынюк Л.Ю., Лайков Д.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1999. Т. 48. С. 2248.
5. Левашов П.Р. Метод функционала плотности для моделирования термодинамических и переносных свойств вещества. pasha@ihed.ras.ru
6. Vazhev V.V., Aldabergenov M.K. // Russ. J. Appl. Chem. 2005. V. 78. № 3. P. 453.
7. Choi W.K., Kwon T.I., Yeo Y.K. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2004. V. 21. Issue 3. P. 712.
8. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. 360 с.
9. Кронотова Н.А. // NovaInfo. 2018. № 78. С. 1.
10. Günther H. NMR Spectroscopy. 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 1995. 374 p.
11. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1984. 295 с.
12. Lide David R. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, 2004. 2475 p.
13. Верецагин А.Н. Поляризуемость молекул. М.: Наука, 1980. 225 с.
14. Минкин В.И. Теория строения молекул (электронные оболочки). М.: Высшая школа, 1979. 407 с.
15. Howard B., Linder B., Merle T. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 485.
16. Эмсли Д., Финей Д., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1982. 321 с.
17. Сергеев Н.М. Спектроскопии ЯМР. М.: Изд-во МГУ, 1981. 279 с.
18. Долгоносов А.М. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 1. С. 391.
19. Долгоносов А.М. // Там же. 1998. Т. 72. № 7. С. 1298.
20. Fulmer G.R., Muller A.J.M., Sherden N.H. et al. // Organometallics. 2010. V. 29. P. 2176.
21. Gottlieb H.E., Kotlyar V., Nudelman A. // J. Org. Chem. 1997. Т. 62. С. 7515.
22. Abraham R.J., Mobbi M. Modelling ^1H NMR Spectra of Organic Compounds. Wiley, 2008. P. 385.
23. ACD/Labs [http://www.acdlabs.com].
24. Vysotsky Yu.B., Bryantsev V.S. // Intern. J. Quantum Chem. 2004. V. 96. № 2. P. 123.